

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-306510

(43)Date of publication of application : 11.12.1989

(51)Int.Cl.

B22F 9/12

(21)Application number : 63-134336

(71)Applicant : NISSHIN FLOUR MILLING CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1988

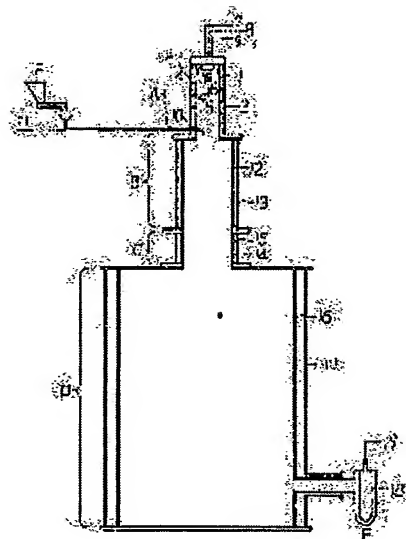
(72)Inventor : YAMADA YUKIYOSHI  
FUYUKI TADASHI  
KURODA EISUKE

## (54) IMPROVEMENT FOR MANUFACTURING SUPER FINE PARTICLE POWDER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To manufacture super fine particle powder having uniform and small grain size by rapidly cooling by using liquefied gas after vaporizing a solid material by using high temp. plasma.

**CONSTITUTION:** In the plasma torch A, gas of Ar, etc., from supply sources 7W9 is supplied into a silica tube 1 from injection holes 4W6 and made to high temp. plasma with a coil 2 for oscillating high frequency. To this high temp. plasma, the solid material powder of metal, etc., from a raw material powder supply device E is introduced into a silica double tube B through carrier gas 11 and vaporized. The vapor of this solid material is rapidly cooled and solidified with a cooling double tube C passing through the liquefied gas at gap between inner tube 14 and outer tube 15. As the liquefied gas, one or more kinds of liquid He, H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, air CO<sub>2</sub> are used. The super fine powder formed with this is recovered with the product recovering part F providing a filter 18 from a chamber D for executing water cooling.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-306510

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日

B 22 F 9/12

Z-7511-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 超微粒子粉末の製造方法の改良

⑯ 特 願 昭63-134336

⑰ 出 願 昭63(1988)6月2日

⑱ 発 明 者	山 田 幸 良	埼玉県比企郡川島町八幡3丁目6番地18
⑱ 発 明 者	冬 木 正	埼玉県入間郡大井町緑ヶ丘2丁目23番16号
⑱ 発 明 者	黒 田 英 輔	埼玉県入間郡鶴ヶ島町脚折町2丁目23番14号
⑲ 出 願 人	日清製粉株式会社	東京都中央区日本橋小網町19番12号
⑳ 代 理 人	弁理士 高木 千嘉	外2名

明 細 書

1. 発明の名称 超微粒子粉末の製造方法の改良

2. 特許請求の範囲

1) 高温プラズマを用いて固体物質を蒸発させ、

これを冷却して超微粒子化するに際して、冷却を液化ガスを用いて行うことを特徴とする超微粒子粉末の製造方法。

2) 冷却が液化ガスによる直接冷却または間接冷却によって行われるものである請求項1に記載の方法。

3) 液化ガスが液体ヘリウム、液体水素、液体アルゴン、液体窒素、液体酸素、液体空気、液体炭酸ガスまたはこれらの2つもしくはそれ以上を組合わせたものである請求項1に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温プラズマを用いて固体物質を

超微粒子化する場合に、生成した超微粒子を急速に冷却して大径の粒子への成長を抑制し、もって粒度の均一な超微粒子を製造する方法に関する。

更に具体的には、高温プラズマを用いて固体物質を超微粒子化する場合に、成長した超微粒子を液化ガスを用いる急速冷却に付して大径の粒子への成長を抑制し、もって粒度の均一な超微粒子を製造する方法に関する。

(従来の技術)

従来塊状物質を機械的粉砕手段によって微粒子化する場合に得られる微粉末の粉砕限界粒子径は1~0.1 $\mu$ m付近とされ、それよりも細かい粒子の生成は困難と考えられて来た。しかしながら、機械的粉砕手段以外の種々の微粉末の製造法の開発が進むに及んで、従来の粉体材料よりも更に細かい超微粒子と呼ばれる領域の粒子、すなわち平均粒径で0.3 $\mu$ m以下の粒子が新しい

機能材料として注目を集めるようになった。

これらの新たに開発された方法には、熱分解法、電気分解法、ガス還元法、沈澱法などの化学的方法の他に、プラズマを用いて固体物質を蒸発気化させ、冷却によって凝縮させて超微粒子を製造する物理的な方法があり、殊に後者の方法は得られる微粒子の粒径が小さく、また粒径が比較的そろっており、不純物の混入も少ないことでその有用性が期待される方法である。

このプラズマを利用する方法には、ガス流中でアーク放電を行って高温プラズマを発生させ被微粉化固体材料を蒸発させ、引続く反応（反応を伴う場合のみ）および冷却によって超微粉末粒子を得る方法や、ガス流を高周波電極に通じて高周波によって高温プラズマを発生させ、このプラズマ中に被微粉化固体材料を導入してこれを蒸発させ、引続く反応（反応を伴う場合のみ）および冷却によって超微粉末粒子を得る

するものではない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

高温プラズマを用いて超微粒子を製造する方法は、従来の凝縮的粉砕法ではなし得なかった粒子径のきわめて小さい微粒子を製造しようのものであり、従来の化学的方法によるものとは異なった高純度でしかも粒子表面のなめらかな主として球形形状の粒子を得るものではあるが、その粒径には大きなばらつきがあり、この粒径の大きさを均一にする技術手段の開発が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

上記した高温プラズマを用いて超微粒子を製造するに關しての超微粒子の粒子の大きさのばらつきは、高温プラズマによって発生した固体物質の蒸気の凝縮の時間にばらつきがあること、従って成る粒子については蒸気から粒子が成長することなく急速に凝縮するが、成る粒子につ

方法などがある。

これらの方法のいずれも、高温プラズマの超高温を利用して固体材料を蒸発させ、引続く冷却によって固体蒸気を固化させ超微粒子を得るという原理に基づくものである。

そしてこの冷却には冷却水を用い反応器および引続く微粉末の捕集器を冷却することが行われている。

さらに、粒径のコントロールにクエンチング効果を利用する着想も既知である（吉田豊信「気相反応による超微粒子の製造」昭61、日本工業新聞社 プラズマ化学セミナー読義録、明石 Plasma Chem. 1 (1981) 113）が、ここに示されている思想は反応体の量を抑制してクエンチング効果を達成しようとするいわゆるリアクティブクエンチングの考え方であって、微粉末粒子の製法一般には適用し得ないものであるのみならず、冷却剤を用いて強制冷却しよう

としては凝縮までに比較的長時間を要し、そのために粒子の成長が起るところに上記の超微粒子の大きさのばらつきの原因があるのではないかと考えの許に、本発明者らは従来法の水による冷却にかえ種々の冷却方法を試み、上記の考え方が正しいことを実証するとともに、粒子の大きさのばらつきのきわめて少ない超微粒子の製造方法を完成させたのである。

すなわち、本発明者らは、高温プラズマを用いて固体物質を蒸発させ、これを冷却して超微粒子化する場合に、冷却を液化ガスを用いて行う場合には、冷却をきわめてすみやかに行うことができ、そのために析出する超微粒子の個々の粒子については粒子の成長がないままに冷却され、固化と析出が起り、得られる超微粒子の大きさにはばらつきのないこと、および得られる超微粒子の平均粒径が水による冷却によるものに比較して小さいことを見出して本発明を完

成したのである。

すなわち、本発明は、高温プラズマを用いて固体物質を超微粒子化するに際して、生成した超微粒子を液化ガスによる直接熱交換または間接熱交換によって急速に冷却して大径の粒子への生成を抑制し、もって粒度の均一な、かつ粒子径の小さい超微粉粒子を製造する方法にかか

るものである。

本発明における高温プラズマを用いて固体物質を超微粒子化する方法自体は公知のものを採用することができる。すなわち、高温プラズマの発生方法としては、アーク放電によるプラズマジエントの発生、アーク放電によるアーク溶解とそれに伴うプラズマの発生などのアーク放電電極を用いるアーク放電によるプラズマ発生法、高周波電極中にガスを流してこのガスを高温プラズマ化する方法などがあり、この高温プラズマを用いる固体物質の超微粉化には具体的

には、安定なプラズマ燃焼の存在が必須であり、プラズマ燃焼の温度を低下させその安定性を阻害する可能性のある液化ガスによる冷却の発想はとうていなし得られなかったところである。

本発明者らはかかる技術常識に反してプラズマ燃焼の安定性を阻害しない範囲において上記した態様で液化ガスを冷却剤として固体物質の蒸気を冷却する場合には、きわめて粒子径が均一でしかも微粒の超微粒子が得られることを見出したのである。

本方法で用いる液化ガスとしては、液体ヘリウム、液体アルゴンなどの希ガスの液化物、液体窒素、液体酸素、液体空気などの液化空気成分、液化炭酸ガス、液体水素などが挙げられる。

これらの液化ガスを本願方法における間接冷却媒体として用いる場合には、使用済みの気化

には、アークプラズマにより活性化した水素を、溶融金属などと反応させこれを蒸発させる方法や、高周波の印加によって高温プラズマ化された気体流中に固体粉を導入してこれを気化蒸発させる方法があり、そしてこれらの方法によって発生したプラズマを用いて固体物質を蒸発させ、固化して超微粉末を製造するに際して上記した本方法が使用可能となる。

本方法では、プラズマ燃焼を安定に保持させながら、プラズマ燃焼の周囲に直接に液化ガスを導入して生成した固体物質の蒸気を急冷するか、またはプラズマ燃焼を取り巻く反応室および引き続く微粒子捕集器を液化ガスによって間接的に冷却することにより、生成した固体物質の蒸気を急冷して行なわれるのである。

このような液化ガスによる急冷は、これまでに全く知られておらず、また誰もを試みようとするしなかったものである。すなわち、高温プ

ラズマを用いる固体物質の超微粒子化には、安定なプラズマ燃焼の存在が必須であり、プラズマ燃焼の温度を低下させその安定性を阻害する可能性のある液化ガスによる冷却の発想はとうていなし得られなかったところである。

本発明者らはかかる技術常識に反してプラズマ燃焼の安定性を阻害しない範囲において上記した態様で液化ガスを冷却剤として固体物質の蒸気を冷却する場合には、きわめて粒子径が均一でしかも微粒の超微粒子が得られることを見出したのである。

本方法で用いる液化ガスとしては、液体ヘリウム、液体アルゴンなどの希ガスの液化物、液体窒素、液体酸素、液体空気などの液化空気成分、液化炭酸ガス、液体水素などが挙げられる。

これらの液化ガスを本願方法における間接冷却媒体として用いる場合には、使用済みの気化

されたガスは高温プラズマを発生させるためのガス流として使用することができる。すなわち、液体窒素、液体アルゴンなどを使用する場合には、発生したガスをプラズマ Torch に戻してこれに高周波電圧を印加することによりプラズマ燃焼を発生せしめることができ、また液体水素を用いる場合には、発生した水素ガスを水素—アークプラズマを生成させるために使用することも可能である。

この方法によって粒子径が85nm~650nmの範囲のいわゆる超微粒子粉末がきわめて粒子径のばらつきのないものとして製造できる。

この方法で製造することのできる超微粒子粉末にはAl、Zn、Si、Fe、Ni、Cu、Ag、Co、Au、Pt、W、Cu-Ni合金、Fe-Co合金、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金、Cu-Zn合金、Al合金のような金属粉末、および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、FeO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、SiC、TiC、WC、W<sub>2</sub>C、W<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>、

SiNのようなセラミックス粉末が含まれる。

次に本発明を具体例によって更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

金属アルミニウム粉末(平均粒径 $9.6\mu\text{m}$ )をアルゴン気流を高周波加熱して得た高温プラズマ焰中に供給してアルミニウムの超微粒子を製造した。

使用した装置は第1図に示されたとおりの構成を有するものである。

すなわち、本装置は、第1図でAで示されるプラズマトーチ、Bで示される石英二重管、Cで示される冷却二重管、Dで示されるチャンパー、Eで示される原料粉末供給装置、およびFで示される製品回収部より成る。

プラズマトーチAは内径44mm、長さ150mmの石英管1を主体とし、外側に高周波発振用のコイル2が取り付けられ、その外側には更に冷却

ステンレス鋼(例えばSUS 316)のような材料で構成される。

チャンパーDは内径440mm、長さ1800mmの管15とその外側の冷却用の外套管17とから成る。このチャンパーDの内管、外套管はともに金属製の管、例えばステンレス鋼管であってもよい。

製品回収部FはチャンパーDの下部に着脱可能なように取付けられ、フィルター18を内部に装着しうようになっている。そしてフィルターの内側は減圧ライン19に連通している。

上記のような構成の装置のガス噴出口4、5、6にアルゴンガスが $20\text{g}/\text{min}$ の流量で流され、コイル2に4MHzの高周波電流が印加されアルゴンの高温プラズマ焰が発生する。原料の金属アルミニウム粉末(平均粒径 $9.6\mu\text{m}$ )は原料粉末供給口10からキャリアーガスと共に $60\text{g}/\text{min}$ の供給量で高温プラズマ中に供給され、気化した

用の外套管3が設けられている。プラズマトーチの上部には噴出方向が接軸方向、軸方向および半径方向のガスの噴出口4、5、6が設けられ、この噴出口にガスの供給源7、8、9からアルゴンガスがあるいは酸素、窒素等のガスが供給される。この噴出ガスは印加された高周波電源によってプラズマ化されプラズマトーチ内でプラズマ焰を形成する。プラズマトーチの下部には原料粉末供給口10が設けられ、原料粉末供給装置Eから供給される原料粉末はキャリアーガス11に搬送されてプラズマ焰中に導入される。

石英二重管Bは内径120mm、長さ200mmの石英管12と、その外側の冷却用の外套管13から成る。外套管13は例えばアクリル樹脂製の管であってもよい。

冷却二重管Cは内径120mm、長さ100mmの内管14とその外側の冷却用の外套管15とからなる。内管14および外套管15は極低温に曝されるので

アルミニウムは引続く冷却二重管CおよびチャンパーDで冷却され、凝縮して生成した超微粒子のアルミニウム粉末はフィルター18上に集められる。

今この超微粒子の製造条件において、プラズマトーチA、石英二重管B、冷却二重管CおよびチャンパーDの冷却を $20^{\circ}\text{C}$ の水を冷却媒体として用いてアルミニウム超微粒子を製造したところ、光子相関法粒度測定装置BI-90(日機装(株)製)による粒度測定結果で粒子径が170から2017nmの範囲のアルミニウム粒子が得られた。

これに対して、プラズマトーチA、石英二重管BおよびチャンパーDの冷却は上記と同じ $20^{\circ}\text{C}$ の水を冷却媒体として用いて行なうが、冷却二重管Cの冷却を液体窒素を用いて冷却してアルミニウム超微粒子を製造したところ、粒子径が85~650nmの範囲のアルミニウム超微粒子が得られた。すなわち、冷却媒体に液体窒素を用

いることによって従来法である水冷法によるものに比較して粒子径が小さくかつ粒子径の分布巾が1/4程度まで狭くなったアルミニウム超微粒子の得られることが明らかとなった。

#### 実施例 2

実施例1に記載した装置を用いて同様の操作条件によって酸化イットリウムの超微粉末を製造した。この場合に用いた高温プラズマは、アルゴンと酸素の混合気体流を高周波加熱によってプラズマ化したものであった。また供給される金属イットリウム粉末はアルゴンガスで搬送して酸素ガス雰囲気下の高温プラズマに導入した。

このようにして、プラズマ管中に供給される金属イットリウムは酸素と反応して酸化イットリウムに変化し、酸化イットリウムの蒸気となるが、引続く冷却部においてこの蒸気は凝縮して酸化イットリウムの超微粒子となる。

冷却二重管、D…チャンパー、E…原料粉末供給装置、F…製品回収部、1…石英管、2…高周波発振用のコイル、3…冷却用外套管、4、5、6…ガス噴出口、7、8、9…ガス供給源、10…原料粉末供給口、11…キャリアーガス供給源、12…石英管、13…外套管、14…冷却管内管、15…外套管、16…チャンパー内管、17…外套管、18…フィルター、19…減圧ライン。

上記した操作をプラズマトーチA、石英二重管B、冷却二重管CおよびチャンパーDの冷却を20℃の水を冷却媒体として用いて行ない、酸化イットリウム超微粒子を製造したところ、得られた超微粒子の粒度は172~2044nmと粒径分布の範囲の巾の広いものであった。

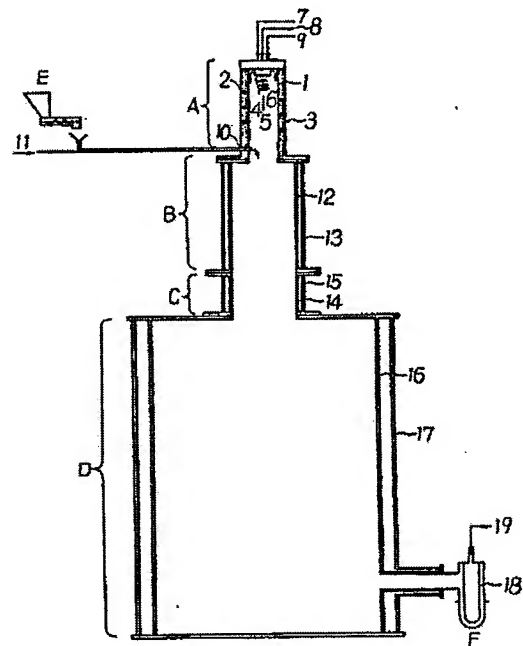
これに対してプラズマトーチA、石英二重管BおよびチャンパーDの冷却は上記と同じ20℃の水を冷却媒体として用いて行なうが、冷却二重管の冷却は液体酸素を用いて冷却して酸化イットリウム超微粒子を製造したところ、得られた超微粒子の粒度は153~905nmと粒径が小さくかつ粒径分布の巾の狭いものであった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法で使用する高温プラズマを用いる超微粒子粉末の製造装置の一例を示す。

A…プラズマトーチ、B…石英二重管、C…

第1図



特許出願人 日清製粉株式会社

代理人 弁理士 高木千重

外 2 名